

008593758

WPI Acc No: 1991-097790/ 199114

Thermoplastic resin compsn. with good liq. repellency - comprises thermoplastic resin pref. polyolefin and perfluoroalkyl-contg. long-chain fatty acid ester(s)

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 3041160 A 19910221 JP 89176738 A 19890707 199114 B

Priority Applications (No Type Date): JP 89176738 A 19890707

Abstract (Basic): JP 3041160 A

Thermoplastic resin compsn. comprises: (A) thermoplastic resin and (B) perfluoroalkyl-contg. long-chain fatty acid esters of formula (I) RfR1OCOR2 . In (I) Rf = 5-16C perfluoroalkyl, R1 = 1-4C alkylene; R2 = 21-50C (un)satd. alkyl. The amt. of (B) is 0.1 to 5 wt.% of (A).

(A) is pref. polyolefin.

USE/ADVANTAGE - Used for mfg. stainable mouldings and easily drainable containers and caps. It has good liq. repellency, antifouling property, and mould releasability. (4pp Dwg.No.0/0)ro

② 公開特許公報(A) 平3-41160

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月21日

C 08 L 101/00
C 08 K 5/10

K A S

7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 撥液性のすぐれた熱可塑性樹脂組成物

⑮ 特 願 平1-176738

⑯ 出 願 平1(1989)7月7日

⑰ 発 明 者 細 川 泰 徳 和歌山県和歌山市西浜1450
 ⑱ 発 明 者 安 田 裕 大阪府貝塚市津田北町9-18
 ⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 肇

明 細 書

1. 発明の名称

撥液性のすぐれた熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 一般式 $R_1R_2OCOR_3$

〔式中 R_1 は炭素数5〜16のパーフルオロアルキル基、 R_2 は炭素数1〜4のアルキレン基、 R_3 は炭素数21〜50の飽和アルキル基又は不飽和アルキル基〕

で示されるパーフルオロアルキル基含有長鎖脂肪酸エステルを含有してなることを特徴とする撥液性のすぐれた熱可塑性樹脂組成物。

2 パーフルオロアルキル基含有エステルを熱可塑性樹脂に対し0.1〜5重量%添加してなる請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

3 熱可塑性樹脂がポリオレフィンである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定のパーフルオロアルキル基含

有エステルを含有してなる撥液性のすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。更に本発明の熱可塑性樹脂組成物は汚れ防止、成形時の離型性の性能にもすぐれ、具体的には、被切れのよい容器、キャップ、汚れ付着のばげしい成形品等に利用することができる。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来、樹脂の表面を撥液化するための手段として、

ⅰ) 低表面張力の化合物で成形物の表面をコーティングする。

ⅱ) 低表面張力の化合物を成形物の表面でプラズマ処理等の方法を用い化学反応させる。

ⅲ) 低表面張力の化合物を溶融ブレンドする等の方法が行われている。これらのうちⅰ)、

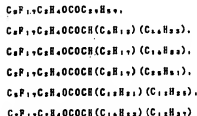
ⅱ) については一旦成形したものをさらに加工する為に、処理工程が複雑になる点や特殊な機械が必要である点で好ましくないものでなく、ⅲ) の溶融ブレンドで効果が発揮できれば生産工程上、最も好ましい。

低表面強力の化合物としては一般にフッ素化合物やケイ素化合物がよく知られているが、特にパーフルオロ化合物が好ましい。しかし、例えば市販のパーフルオロアルキルアルコール、パーフルオロアルキルカルボン酸、フッ素系界面活性剤を樹脂と混練しても撥液化は達成されず、特開昭60-181141号公報に記載されているパーフルオロアルキルアルコールとステアリン酸から得られるフッ素エステルを混練しても初期の撥液性は付与されるもののその持続性は必ずしもよいものではなかった。

(課題を解決するための手段)

そこで本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、長鎖のアルキル基をもつパーフルオロアルキル基含有エステルを熱可塑性樹脂に溶融ブレンドすることにより撥液性がすぐれしかも撥液性の持続性の高い熱可塑性樹脂が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、一般式



等、直鎖状又は分岐状のエステルを例示できるが、これらに限定されるものでない。又、これらのエステル化合物は単独でも複数の組み合わせでも用いることができる。

本発明に係わるパーフルオロアルキル基含有エステルを得るための合成方法としては、パーフルオロアルキルアルコールと直鎖状又は分岐状脂肪族酸のエステル化、又はエステル化物の分岐化等の方法が挙げられる。

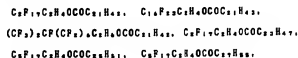
このようにして得られたパーフルオロアルキル基含有エステルを熱可塑性樹脂に対し0.1～5重量%添加する。エステルの添加量が0.1重量%以下では撥液性の効果は十分現れず、5重量%以上ではコスト的に不利である。

(式中 R_1 は炭素数5～16のパーフルオロアルキル基、 R_2 は炭素数1～4のアルキレン基、 R_3 は炭素数21～50の飽和アルキル基又は不飽和アルキル基)

で示されるパーフルオロアルキル基含有長鎖脂肪族エステルを含有してなることを特徴とする撥液性のすぐれた熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

本発明で用いられるパーフルオロアルキル基含有エステルは上記一般式中の R_3 の炭素数が21以上であることが特徴で、この部分で樹脂とのアンカー効果を強め、撥液性の持続性を高めることができる。従って R_3 の炭素数が20以下である場合初期の撥液性は達成されるものの効果の持続性がよくない。

パーフルオロアルキル基含有エステルの具体例としては



本発明に用いられる熱可塑性樹脂としてはポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等の一般的な熱可塑性樹脂を挙げることができるが、特にポリオレフィンが好ましい。

ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン又はプロピレンと α -オレフィンの共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢ビ共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

パーフルオロアルキル基含有エステルと熱可塑性樹脂とを溶融ブレンドする方法としては、

例えば一軸押出機、二軸押出機、オープンローラ、ニーダー、ミキサー等いずれも採用することができる。

尚、添加したパーフルオロアルキル基含有化合物を効率よく組成物表面に移行させるには、成形時テフロン（登録商標）コートした金型を用いるか成形後真空中で加熱処理するのが好ましい。

又、本発明の熱可塑性樹脂組成物にはパーフルオロアルキル基含有エステルと同時にフィラー、顔料、帯電防止剤等の添加剤を撥液性の効果を損なわない程度に加えることも可能である。

（発明の効果）

本発明の熱可塑性樹脂組成物は撥液性にすぐれており、更に汚れ防止、成形時の離型性等の性能にもすぐれ、具体的には液切れのよい容器、キャップ、汚れの付着のはげしい成形品等に利用することができる。

（実施例）

以下、実施例によって本発明を説明するが、

テアリン酸 ($C_{17}H_{33}COOH$) 284g (1モル)、P-トルエンスルホン酸 0.7g を加え、参考例 1 と同様にしてエステル化合物を合成した。

実施例 1

ポリプロピレン（三井東圧化学機製 三井ノブレン BJHH-G）100部 参考例 1 で得られたパーフルオロアルキル基含有エステルを 0.5部 加え 2 軸押出機で熔融ブレンドし (190~220℃)、その後熱プレスでプレス成形した。成形品を 100℃で 30分間加熱処理した。

実施例 2

参考例 1 で得られたパーフルオロアルキル基含有エステルを 2 部加えること以外は実施例 1 と同様に行った。

実施例 3

参考例 2 で得られたパーフルオロアルキル基含有エステルを 0.5 部加えること以外は実施例 1 と同様に行った。

実施例 4

参考例 2 で得られたパーフルオロアルキル基

本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

参考例 1

1 L の 4 つ口フラスコにパーフルオロアルキルアルコール ($C_8F_{17}C_8H_{17}OH$) 464g (1モル)、分岐酸 ($(C_8H_{17})_2(C_8H_{15})CHCOOH$) 396g (1モル)、P-トルエンスルホン酸 0.9g を加え、190℃で 10 時間脱水縮合を行った。その後水酸化ナトリウム水溶液で P-トルエンスルホン酸を中和し、水洗を繰り返し、加熱減圧下でトッピング脱水してエステル化合物を合成した。

参考例 2

1 L の 4 つ口フラスコにパーフルオロアルキルアルコール ($C_8F_{17}C_8H_{17}OH$) 464g (1モル)、モンタン酸 ($C_{18}H_{37}COOH$) 425g (1モル)、P-トルエンスルホン酸 0.9g を加え、参考例 1 と同様にしてエステル化合物を合成した。

参考例 3

1 L の 4 つ口フラスコにパーフルオロアルキルアルコール ($C_8F_{17}C_8H_{17}OH$) 464g (1モル)、ス

含有エステルを 2 部加えること以外は実施例 1 と同様に行った。

実施例 5

高密度ポリエチレン（昭和電工機製 ショウレックス 3004B）100部に参考例 1 で得られたパーフルオロアルキル基含有エステルを 2 部加え、その他は実施例 1 と同様に行った。

比較例 1

パーフルオロアルキル基含有エステルを添加せずその他は実施例 1 と同様に行った。

比較例 2

パーフルオロアルキルアルコール ($C_8F_{17}C_8H_{17}OH$) を 2 部加えること以外は実施例 1 と同様に行った。

比較例 3

参考例 3 で得られたパーフルオロアルキル基含有エステルを 2 部加えること以外は実施例 1 と同様に行った。

比較例 4

パーフルオロアルキル基含有エステルを添加

せず、その他は実施例5と同様に行った。

上記実施例1～5、比較例1～4で得られた熱可塑性樹脂組成物の成形体を用いて、撥液性評価としてイオン交換水で接触角を測定した。更に持続性評価としてアセトンに30分間浸漬した後、イオン交換水で接触角を測定した。この結果を表-1に示す。

表 - 1

	接 触 角 (水)	アセトン浸漬後接触角(水)
実施例 1	113°	110°
2	120°	116°
3	111°	108°
4	118°	115°
5	119°	116°
比較例 1	100°	100°
2	98°	100°
3	120°	100°
4	93°	93°

出願人代理人 古 谷 肇